



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化学の進歩 1935, 9(2): 23-28

ISSUE DATE:

1935

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46002>

RIGHT:

抄 録

1. エチレンの焰のスペクトル
2. CCl_4 蒸気の電子廻折
3. 原子状臭素の實驗に就て
4. 高度の乾燥に就て
5. CO_2 及 H_2O_2 の生成機構
6. 溶液系反應速度
7. Pd の水素吸収及排出に對する結晶粒子龜裂の役割
8. 吸着等温式に就て
9. 二三の混合觸媒の X 線の研究

1. エチレンの焰のスペクトル

W. M. Vaidya, Proc. Roy. Soc. [A],

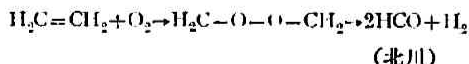
147. 513~21(1934).

多くの炭化水素が空氣中にて燃焼する時の焰に C_2 , CH 及び OH に屬する發光帶が現はれる事はよく知られた現象であるが、その他に之迄餘り注意されてゐなかつた非常に弱い發光帶が伴ふ事があり、特にこれはエチレンの焰に於て最も著しい。著者はエチレンの空氣中に於ける焰を Smithells' flame separator を用ゐて分離し、内焰(綠色)の發光スペクトルを観察した。露出時間は50時間。此の未知の帶は $\lambda 4100\text{--}2500 \text{ \AA}$ の間に存在し、皆赤い方へ傾してゐる。波長を測定し、帶分析を行つた結果は此の發光帶は C_2 , CH , OH 又は CO の何れの帶とも一致しない。恐らく多原子の HCO 分子に屬するものであらうと思はれる。なんとなれば HCO は電子数 15 を有し、そのスペクトルは同数の電子を有する NO と類似してゐる筈であり、事實帶頭の波數式は次式の兩者に於て可成りよく似た値を與へるからである。

$$\text{NO 帶: } \nu = \frac{45394.6}{45485.0} + (1029\nu' - 7.5\nu'^2) - (1889.05\nu'' - 13.96\nu''^2)$$

$$\text{エチレンの焰の發光帶: } \nu = 45255 + (1072\nu' - 6\nu'^2) - (1960\nu'' - 11.4\nu''^2)$$

即ちエチレンは酸化の際に次の如く分解するものと考へてゐる。

2. CCl_4 蒸気の電子廻折

V. E. Cosslett, Trans. Farad. Soc.,

30, 981~91 (1934).

高速度電子に依る CCl_4 の彌散性廻折輦輪に對しては、Debye 及 Wierl [Debye, Ann. Physik, 46, 809 (1915); Physik. Z., 31, 419 (1930); Wierl, Ann. Physik, 8, 521, (1931); 13, 453 (1932).]等に依り理論的に廻折強度が取扱はれて諸問題が明解に説明されてゐる。〔液體に就ては川北、本誌 第九卷、(紹) 1-20 (昭和十年)参照〕著者は從來使用された裝置より遙に精確なるものを使用し、小角度に於ける background scattering の影響をなるべく少くし、測定誤差を $\pm 0.03 \text{ \AA}$ に短縮して精密測定を行つてゐる。實驗結果の一部は下表の如き値を示してゐる。但し極大の位置に對する理論數 x , 及 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 間距離 l は $x = 4\pi l \frac{\sin \theta/2}{\lambda}$ なる關係によりて求められる。此處に於て λ は電子の波長で Broglie の式を用ひ $\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \frac{1}{(1+4.91 \times 10^{-4}V)}$ によりて求められる。(1より $\text{C}-\text{Cl}$ 間距離を求めるには分子を四面體とすれば $\frac{3}{8}l$ である。

Maximum	$\frac{\sin \theta/2}{\lambda}$ from			Mean	x	$l(\text{\AA})$
	Negatives.	Positives.	Photometer			
1	0.211	0.222	0.220	0.218	7.43	2.71
2	0.374	0.387	0.380	0.380	13.1	2.74
3	0.551	0.560	0.554	0.555	20.0	2.87
4	0.725	0.725	0.731	0.727	25.8	2.83
5	0.903	0.905	0.918	0.909	32.6	2.85
6	1.104	—	1.103	1.104	39.3	2.83
7	1.277	—	1.245	1.261	45.2	2.85

上表に於て最初の1及2番目を除くと、平均値として $l=2.85 \text{ \AA}$ となり $\text{C}-\text{Cl}$ 距離は之に對して 1.74 \AA となる。併しながら極大の1, 2及3番目に對して compensating process を應用すると下表の如くなる。

Maximum.	Minimum	$\frac{\sin \theta/2}{\lambda}$	x	$l(\text{\AA})$
1	1	0.154	5.6	2.88
		0.208	7.43	2.84
2	2	0.309	11.2	2.88
		0.374	13.1	2.79
3	3	0.488	17.6	2.87
		0.556	20.0	2.86

表の六つの 1 の値の平均値は同じく 2.85\AA である。

結局 $l = 2.85 \pm 0.03\text{\AA} (\text{Cl}-\text{Cl})$

$l' = 1.74 \pm 0.02\text{\AA} (\text{C}-\text{Cl})$

上記の値は従来の研究者のそれよりも比較的小さい。

$\text{Cl}-\text{Cl}$ に就ては即ち Bewilogua 及 Ehrhardt (Debye, Bewilogua & Ehrhardt, Physik. Z., 30, 84(1929).) は最初 X 線廻折法により 3.4\AA 又尙精密に測定する事により 3.1\AA を與へてゐる。又 Bewilogua (Physik. Z., 32, 270 (1931).) は装置の改良と原子散乱因子の補正とにより $2.99 \pm 0.03\text{\AA}$ を與へ、Mark 及 Wierl (Naturwiss., 18, 205 (1930).) は電子廻折法により最初 3.15\AA を與へてゐる。Wierl (Ann. Physik, 8, 521 (1931).) は其後 $2.98 \pm 0.02\text{\AA}$ を與へてゐる。Braune 及 Knocke (Z. physik. Chem. [B], 21, 297 (1933).) は 2.91\AA を呈出してゐる。

$\text{C}-\text{Cl}$ に就ては X 線的研究に依り結晶形に於ては W. L. Bragg (Phil. Mag., 40, 169(1920).) に依り 1.82\AA が與へられ、Goldschmidt (Trans. Farad. Soc., 25, 253 (1929).) はイオン距離として 1.87\AA , 原子距離として 1.84\AA を呈出し、Pauling (J. Am. Chem. Soc., 49, 765 (1924).) は 1.82\AA を理論的に求めてゐる。Huggins (Phys. Rev., 28, 1086(1926).) は原子中心よりの電子對の距離として 1.74\AA を計算に依り呈出してゐる。Huggins の値を除きては、 CCl_4 の固體に就ては現在迄の結果は $\text{Cl}-\text{Cl}$ 及 $\text{C}-\text{Cl}$ 距離の何れにても凡て著者の蒸氣状態に就ての値よりも大である。之は CCl_4 の同極性蒸氣分子と結晶状態に於ける異極性分子との間に可なり原子間の力が相違してゐることに起因するものと考へられる。

(川北)

3. 原子状臭素の實驗に就て

G. M. Schwab, Z. physik. Chem. [B],

27, 452~9 (1934).

著者は約 10mm の壓力の臭素中で放電を行ひ斯くして出來た臭素原子 (主として中性のものと考えられる) を硝子管中に流した。管中に銅コンスタンタン熱電對を挿入しその表面上で臭素原子が再結合するときの熱を測定する事により管中の各部分に於ける原子の濃度を求めたがその結果に依れば原子の濃度は管に沿つて對數法則によつて、從て一次的に減少

する。即ち本實驗の條件のもとでは臭素原子は主として管壁で再結合する事がわかる。又この實驗の結果より計算すると臭素原子が管壁に中ると其處で早かれ遅かれ再結合する即ち管壁に於て再結合する衝突の有効率は 1 であると云ふ事になる。管壁を作つてゐる物質による有効率の變化は殆ど認められなかつた。例へば硝子面に於ても銅やビツメーンの面に於ても有効率は略々同一である (臭素原子の再結合に對しては金屬面は少くとも硝子面の 2 倍有効であつた)。臭素原子の再結合が速いのである之と他の瓦斯との反應を研究する事が出来なかつた。臭素に水を加へておくと臭素原子の濃度を増す事が出来るが之は放電管内に起つてゐる變化の差異に歸すべきであつて管壁の性質が變つた爲ではない。(田村)

4. 高度の乾燥に就て

A. Smits, Z. physik. Chem. [B],

28, 31~42 (1935).

種々の物質の物理的及化學的性質に及ぼす高度の乾燥の影響に關する Baker の研究が發表されて以來多くの研究者が同様な實驗を試みたが未だ何人も Baker のと一致する結果を得たものはない。著者は 1922 年より高度乾燥の研究を始め特に NH_3 と HCl との反應に就て注意深い實驗を行つた。 NH_3 は豫め CaO 等で乾燥し次に精製した P_2O_5 上で乾燥するが豫乾燥が不十分な時は NH_3 は P_2O_5 と直ちに反應し且激しく發熱し黃色又は褐色のものを生じるが今少し豫乾燥が行はれた時は P_2O_5 は外觀何等の變化を受ける事なくして NH_3 は殆ど全部 P_2O_5 に吸着されてしまふ。豫乾燥が注意深く十分に行はれた時にのみ NH_3 は殆ど變化を受ける事なく永く P_2O_5 上に貯へられ乾燥される。 HCl は相當長い間 P_2O_5 で乾燥する事が出來た (3ヶ月間程は乾燥出來たがそれ以上放置しておくと HCl と P_2O_5 が反應し始めた)。以上の如くして十分に乾燥した NH_3 と HCl を混合した時 Baker の結果と反對に直ちに反應が起つた。然しながら著者は Baker の結果を否定するものではなく寧ろ Baker の實驗に疑を抱く Bodenstein とは反對の立場にある。又著者は Traumm の乾燥の實驗に於てはすべてその乾燥の度が不十分であつたと主張してゐる。又總て乾燥により妨められる反應は連鎖反應であるとか P_2O_5 の不純物が妨め作用の原因である等と云ふ Bodenstein の主張は正しくない

と述べてゐる。最後に注意すべき事は Kahlbaum 製の P_2O_5 は不純物として相当量の低級酸化物を含んで居り Baker が用ひた Hopkin & Williams 製に比して品質劣り且つこの低級酸化物を除く事が困難な事である。著者はそれ故に H. & W. 製の P_2O_5 を用ひた。(田村)

5. CO_2 及 H_2O_2 生成機構の研究

W. F. Jackson, J. Am. Chem. Soc.,

57, 82~9 (1935).

Wood 管を通して水蒸氣 (1mm 以下) を放電して得たる H 及 OH の混合物の流れに CO の流れをあてたるに CO_2 の生成を見た。之れが H_2O の放電によりて生成すると考へられる O 及 H の作用にあらずして OH にあることを次の実験によりて明かにした。

(1) O の作用にあらざることの證明 (a) $CO+O_2$ 混合物の流れを上記 H_2O 放電生成物の流れにあてた。此の時 H_2O の量が少なる時は CO_2 生成量は殆んど零であるが、之れが増加するに従つて CO_2 の生成量は急に増加するのである。而して此の場合 H_2O の増加によりて O は増加しないと云ふ Hartek 及 Kopsch の発見等より考へれば、此の H_2O による CO_2 生成量増加の原因は O にあらざることが解る。(b) H_2O+O_2 の放電生成物を CO の流れにあてたるに CO_2 の生成量は (a) の場合と大差なかつた。此の外の二三の実験によつても O は CO の酸化に無関係であることが解つた。

(2) H の作用にあらざることの證明 Pt 或は W 等脱水素觸媒を放電管よりの活性氣體の通路に置きたるに H の再結合によりて赤熱せられた。此の方法によりて H を 80% 減少するも CO_2 生成量の減少は 10% しかなかつた。若しも H が CO_2 生成に重要な役割を演ずるとすれば斯る事はあり得ない。

(3) OH の作用にあらざることの證明 (2) に於ける Pt 或は W の代りに脱水觸媒 Al_2O_3 を挿入すると CO_2 生成量は非常に減少する。此の事によりて CO_2 生成に重要な役割をなすものの正體は依然として不明であるが、それが H 及 O の複合物 OH 或は HIO_2 なるべきは容易に想像し得られる。然るに著者は此の実験に於て OH 發光スペクトルを認めた。之れによりて此の複合物は OH と考へられ

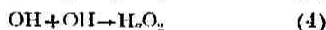
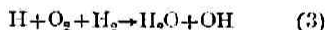
る。然し Bonhoeffer 及 Pearson 等と同じく吸収スペクトルに於て之れを認める事は不能であつた。著者の実験よりすれば OH は數十極の所まで流し得るが故に彼等の如く OH の短生命に之れを起因せしめることは出来ない。著者は彼等の実験結果より此の原因を OH 濃度の稀薄にありとした。進んで Rodebush 及 Wahl が $OH+OH \rightarrow H_2O_2$ なる反應速度は氣相に於ても非常に速いとしたのは不合理であつて氣相に於ては遅く液体空氣の温度の器壁に於ては非常に速く進行するものとした。

CO_2 生成の機構 以上の実験結果より此の場合に於ける CO_2 生成は



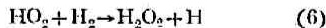
なる反應によるとした。然し (2) による CO_2 の生成は (1) に比べて 1mm 以下の壓力に於ては非常に少いのである。

上記の CO_2 生成反應には何時も H_2O_2 生成反應を伴ふのである。故に此の機構を研究せんがために次の実験を行つた。上記 CO 酸化の実験と同様の装置を用ひ、 H_2O の放電生成物の流れに H_2+O_2 混合物の流れをあてた。而して (a') H_2O_2 を生成する O_2 の量は反應に與る O_2 全體の量の 74% であることが解つた。又 (b') H_2O_2 の生成量は O_2 の壓力に反比例することを見た。(a') より H_2O_2 生成機構は Frankenburg 及 Klinkhardt 等の如く



とすることが出来ない。何んとなれば H_2O_2 を生成する O_2 の量は 50% であるからである。又 (3) は三重衝突を要するが故に著者の場合に於けるが如く 1mm 以下の壓力の場合には確率は少にして實驗結果を説明する事が不可能であるからである。

H_2O_2 生成機構 故に H_2O_2 生成の機構として



なる Taylor 及 Marshall の機構を取つた。此の機構に對する上記 F 及 K 氏の反對を不當なりとし (b') なる實驗結果は (5) によりて生じたるエネルギー豊富な HO_2 が O_2 と衝突し脱活されることによるとした。(李)

6. 溶液系反応速度

R. S. Bradley, J. Chem. Soc., 1910~17(1934).

従来溶液系反応速度は(a)二分子反応の場合には衝突数は同濃度に於ては気相のそれと同一と考へ(b)一分子反応の場合即ち溶質と溶媒の衝突の場合は溶媒の粘度を導入する事により説明されて居たが(a)は溶液に於ては平均自由行路が分子の直径より小なる事を考慮すれば眞實性を缺き(b)は分子擴散に膠質粒子の擴散理論を適用する處に難點があり(a)(b)には説明上連絡が無い。

之に對し著者は液體が準固体構造を持つ(川北、本誌第9卷、(紹)1; 本誌第8卷、(抄)55参照)との見地から分子は近似的に球狀物質にて密集し1分子は12の分子に圍まれこの中で分子は振動様の運動をすると考へる。従て活性化衝突が溶媒と溶質により起る一分子反応速度に對し次式が導かれる。

$$k = \frac{v}{a} \left(\frac{3\pi}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{E}{RT} e^{-E/RT} \dots\dots\dots(1)$$

茲に v は溶質分子の平均自乗速度、 a は振動の振幅、 E は活性化エネルギー。又密度測定から分子の假想半径 r を算出すると一般に $r = r_0(1+bT)$ なる直線的關係があり従て $a_T = 2(r-r_0)$ と考へると a が T 従て運動エネルギーに比例する事より衝突數/cc/sec = $(\frac{1}{2}vn/a)(3\pi/2)^{\frac{1}{2}}$ 、(茲に n は1cc中の全分子數)が求められ之を上式に用ふ。此式は大部分の一分子反応に於て實際良く適用されるが未だ溶媒との脱活性衝突や内部自由度の影響は考へて居ないから充分總括的なものではない。

次に上述の分子理論より溶液中の擴散が同様に説明せられる。即ち溶質分子は振動運動をする以外に取圍く溶媒分子の包圍を突破に必要な活性化エネルギー E_d を與へられると自己擴散をする。斯くして理論的に擴散係數: $D = (d^2v/6a) \cdot (3\pi/2)^{\frac{1}{2}} e^{-E_d/RT}$ で茲に d は溶質が一平均平衡點から他の平衡點への移動距離を示す。實測値は此式の理論値と良く一致し(此場合 d は溶質と溶媒の假想半径の和と考へる)又従来 D は温度に關し指數函数的に變化しないと考へられて居たが、實際 $\log D$ は $\frac{1}{T}$ に關し直線關係を示す。又該式から擴散分子數は0.5%程度であると推定される。

次に溶液系二分子反応に對しても非常に稀薄な溶液では溶質は總て溶媒に包圍されて居る故に上の概念及擴散の理論式を用ひると次式が導かれる。

$$k = \frac{\pi}{36} \left(\frac{d_1^2 v_1}{a_1} + \frac{d_2^2 v_2}{a_2} \right) \cdot \left(\frac{3\pi}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{Nd}{1000} \cdot \frac{E}{RT} e^{-(E+E_d)/RT} \dots(2)$$

茲に $d_1 = r_1 + r_d$, $d_2 = r_2 + r_d$, $d = r_1 + r_2$ で r_1 , r_2 , r_d は反應分子及溶媒分子の假想半径、 N はアボガドロ數、 E_d は二溶質分子の擴散活性化エネルギーの和、 E は反應の活性化エネルギー。假、反應分子の一方が大なるイオンで溶媒化が小なる場合補正なしに(2)式が適用されると考へられる。實際に於ける反應で(2)式より逆に a の數値を算出すると妥當な値が多くの場合得られる。以上繁雜を避ける爲にイオン反應は考へては居ない。(松山)

7. Pd の水素吸収及び排出に對する

結晶粒子龜裂の役割

D. P. Smith 及 G. J. Derge, J. Am. Chem. Soc., 56, 2513~25 (1934).

焼鈍温度附近に於て加熱しつつ排氣された Pd リボンを室溫に冷却した後、之に水素を觸れしめる時に、Pd が水素を吸収するに伴て起るリボンの電氣抵抗の變化を觀察して、結晶構造と吸收能との關係を考察して居る。

〔I〕 吸收速度 (Avidity) の變化

先づ450°Cにて焼鈍排氣した試料を眞空中に夫々0.5, 10, 24, 39.5時間室溫にて放置したものにして、水素一氣壓の下に起るリボンの抵抗の變化は大體互に一致した結果を示した。即ち、約8時間後から抵抗は時間に対して直線的に上昇して行く。然るに眞空放置時間を數日以上にすると明かに吸收能の減少を示す。

〔II〕 焼鈍温度の影響

Pd の再結晶開始温度附近即 400°~450°にて焼鈍排氣したものが最も大なる吸收能を示し、これより高温(560°~680°)或は低温(200°)で焼鈍したものはその吸收能が遙に低下する。

〔III〕 機械的變形(加工)の影響

焼鈍冷却後全然加工せぬ時に比し、引延しをしたものは吸收能が少し増加を示し、壓延したものは更に大となり、その抵抗變化の速度が遙に増大する。且つ各々の場合に吸收速度は時間に対して一定で、夫々に、大體一致した飽和點に達する。

以上の結果から、吸收速度は次の如く與へられた。

$$\frac{dq}{dt} = kp \quad \text{或は} \quad q = q_0 + kpt$$

但し q は吸収量, t は時間 k は恒数である。従て定率では

$$q = q_0 + kt$$

の形で與へられる。併して、上の現象は、焼鈍に際して起る再結晶の際に生ずる、結晶粒子内の龜裂が Pd の水素吸収能を支配する第一要素であつて、加工に依て一層この龜裂部分が増加し、従て吸収能が増大を示すものと解せられる。長時間の真空放置や、高温焼鈍が吸収能を減少させるのは、一旦出来た龜裂が再び次第に塞がる爲と考へられる。

次に上の如く常温で水素を吸収した Pd を真空中にて次第に加熱しながら、各温度に於ける抵抗を測定し行くと、100°C 附近迄は抵抗は次第に上昇、その後 170°C 附近迄は低下し茲から再び上昇を示す。併しこの最後の上昇曲線は純 Pd の抵抗—温度曲線に相當するものであつて、始めの上昇曲線は Pd—H 系のそれに相當するものと考へられ、低下曲線は分解曲線とでも云ふ可きものに當る。(後藤)

8. 吸着等温式に就て

Kurt Fischbeck, Hermann Maas 及 Hertha Meisenheimer, Z. physik. Chem. [A], 171, 385~98 (1934).

固体に對する氣體又は溶質の吸着現象は單純なものでなく屢々次の2種の現象より成るものである。

1. 表面の活性部分に對する化學結合(第一次吸着とも呼ばれる)。

2. Van der Waal の力による吸着(第二次吸着)。

此兩者を考慮に入れて始めて一般的な吸着等温式を得る事が出来る。從來使用され來つた Langmuir の等温式は其誘導の際に吸着分子は皆同一の力を以て表面と結合する事と單分子層を以て飽和限度とせるにより、上記の如き2種の吸着より成ると考へられる一般の場合には不適當と思はれる。

そこで著者は一般的な等温式を求める爲に固体表面に於て薄き層を考へ、此層の中に於て固体表面原子(分子)、之と化學結合せる吸着分子及び化學結合をせざる分子(著者は溶解せる分子と呼んでゐる)の三者の間に質量作用の法則によつて平衡が成立するものと考へた。今便宜上金屬酸化物に對する炭酸ガスの吸着を例にとれば吸着層の中で次の關係が成立

するものと考へる。

$$\frac{[MeCO_3]}{[MeO][CO_2]} = \text{恒数}$$

今 P_1 を氣相に於けるガスの濃度, P_2 を固体の單位表面に溶解せるガスの量, x' を單位表面に對する全吸着量(化學結合するものと單に溶解するものととの和), a を單位表面を構成する固体原子(分子)の數とすれば上の平衡條件は次の如く表はされる。

$$\frac{x' - P_2}{a - (x' - P_2)} = k_2 P_2 \dots\dots\dots (1)$$

次に氣相に於けるガス分子と吸着分子との間に

$$P_2 = k_1 P_1 \dots\dots\dots (2)$$

なる關係を假定し、(1)及び(2)より x' を出し全吸着量 x を求むれば ($x = Fx'$, F は固体表面積)

$$x = \frac{AP_1 + BP_1^2}{C + P_1} \dots\dots\dots (3)$$

之が求むる吸着等温式である(A , B 及 C は恒数)。此等温式を Langmuir の式と比較するに分子に於て BP_1^2 なる項が新らしく入てゐる。故に Langmuir の式と異り、所謂吸着の飽和値が存しない譯である。

著者は此等温式を他の實驗者の data, 例へば炭に對する炭酸ガスの吸着 [Magnus 及 Cahn の實驗], ガラスに對する炭酸ガスの吸着 [Durau の實驗] に適用して満足なる結果を得てゐる。尙硅酸アルミニウム、スクレインの如き膨潤性物質に對する水蒸氣の吸収に對しても適用される事を見た。

次に一般に2種以上の混合ガスの吸着する場合 Langmuir の等温式に従はぬ例が屢々見出されてゐる例へばシリカゲルに對する窒素、アルゴンの混合ガスの吸着が其一例である。[Damköhler の實驗]。著者は此場合にも單一ガスの場合と同様に兩種のガスに就て吸着層の中に於て化學結合と溶解とが同時に起るものとして等温式を導き、之によつて實驗結果がよく表はされる事を示した。(窪川)

9. 二三の混合觸媒の X 線的研究

G. Wagner, G.-M. Schwab 及 R. Staeger, Z. physik. Chem. [B], 27, 439~51 (1934).

本研究は著者等が屢に種々の混合觸媒に就いて N_2O の分解(酸化物觸媒の場合)及肉桂酸の水素添加(金屬觸媒の場合)の動力學を研究し、混合觸媒の作用機構及構造等について下した推定を直接 X 線的に證明したものである。

(1) CuO—ZnO 系: 夫自身觸媒として不活性なる

ZnO は CuO に對して大なる促進作用を呈するが、反應の活性化熱が少しも變らぬ故、ZnO の作用は單に CuO の Sintering 防止にあると考へたが、混合觸媒の X 線圖は豫想通り各成分のものゝ和として現れ、何等新化合物の生成等を示さない。

(2) CuO—MgO 系：此の場合の促進作用は著しく大きく且つ活性化熱も低下する事から、CuO と MgO との相境界に新活性中心が生ずるものと推定したが、X 線圖も全く各成分の線からなり、促進作用が化合物の生成等に基づくものでない事を示してゐる。

(3) CuO—Cr₂O₃ 系：CuO の活性は Cr₂O₃ の添加に依つて著しく低下される事から、両者が不活性な化合物を造るものと考へたが、X 線圖に於ても CuO の線が全く消失してゐる。新化合物の線は Cr₂O₃ の粒子が非常に細い爲全體にカブリを生じその爲にはつきり現れない。

(4) CuO—Al₂O₃ 系：此の場合現れる促進作用は活性化熱が増加するに拘らず活性度が著しく増すと云ふ一見奇妙なものである。此の説明として CuO と Al₂O₃ とが CuAl₂O₄ を造りそれが CuO と共に

觸媒として作用するものと考へたが、X 線圖に於ても Al₂O₃ が全く消失してゐる。新化合物の線は粒子が非常に小さい爲に現れないが、CuO の線の幅が廣くなり CuO 自身も Al₂O₃ の作用を受けて粒が細くなつた事を示してゐる。即ち觸媒の表面が大きくなり活性度が増す事がわかる。

(5) Cu—Ni 系：此の場合も大なる促進作用が現れるが活性化熱が不明の爲その機構はよくわからなかつた。Cu と Ni の結晶格子は殆ど同じであるが、Cu の方が格子恒数が少し大きい。混合觸媒の X 線圖は兩成分の混合比に應じて Cu の線と Ni の線との中間に線が現れる。即ち Cu と Ni とが混晶を造りその格子恒数の變化に伴ひ觸媒活性が變化する事がわかる。尙も一つ注意すべき事はその混合觸媒の線をよく調べると種々の成分比の混晶に相當する種々の格子恒数の線が同時に現れてゐる事である。従つて促進作用の機構としては上記のもの以外に種々の混晶の境界線に基く新活性中心の生成をも併せ考へなければならない。(外山)